

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-147912

(43)Date of publication of application : 06.06.1997

(51)Int.Cl. H01M 10/40
C08F220/28
C08F220/28
C08F290/06
C08F299/02

(21)Application number : 07-309391

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1995

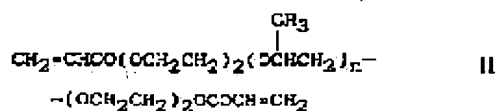
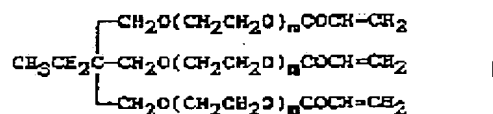
(72)Inventor : MATSUI TORU
TAKEYAMA KENICHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly reliable nonaqueous electrolyte secondary battery which suppresses generation of dendrite on a negative electrode by using a gel electrolyte containing a high polymer matrix, in which specific two kinds of compounds are polymerized, as an alkaline ion conductive electrolyte.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with a positive electrode, an alkaline ion conductive electrolyte, and a negative electrode using alkali metal as an active material. For the electrolyte, a gel electrolyte containing a high polymer matrix is used. The high polymer matrix is prepared by polymerizing ethylene oxide addition trimethylol propane triacrylate represented by a formula (1) (m = 1), ethylene oxide propylene oxide block polyether diacrylate represented by a formula (2) (n = 1), and polycarbonate diacrylate represented by a formula (3) [1 = 1; R represents (CH₂)_s or [(CH₂)_kO(CH₂)_k]_t, s, k, t are 1 or more in integer number individually].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-147912

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
C 0 8 F 220/28	MML		C 0 8 F 220/28	MML
	MMV			MMV
290/06			290/06	
299/02	MRS		299/02	MRS
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-309391

(22) 出願日 平成7年(1995)11月28日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 松井 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

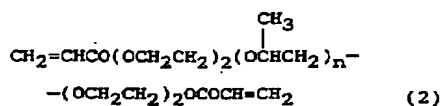
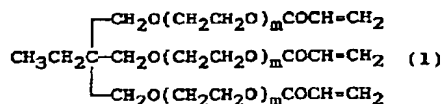
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクルを繰り返しても負極とゲル電解質の界面抵抗は増加せず、負極上でのデンドライトの発生が抑制される信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

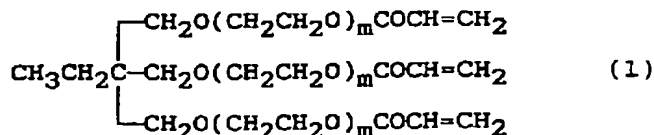
【解決手段】 式(1)で示されるエチレンオキシド付加・トリメチロールプロパン・トリアクリレートと式(2)で示されるエチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロックポリエーテル・ジアクリレートが重合した高分子マトリックスを含むゲル電解質を用いる。

【化1】



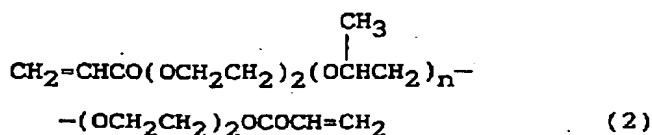
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、アルカリイオン伝導性の電解質、およびアルカリ金属を活性物質とする負極を具備し、前記電解質が、以下の式 (1) で示されるエチレンオキシド付加・トリメチロールプロパン・トリアクリレートと式



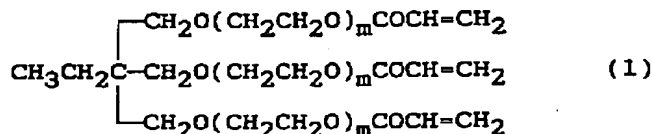
(2) で示されるエチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロックポリエーテル・ジアクリレートが重合した高分子マトリックスを含むゲル電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【化 1】



(式中 m, n は 1 以上の整数である。)

【請求項 2】 正極、アルカリイオン伝導性の電解質、およびアルカリ金属を活性物質とする負極を具備し、前記電解質が、以下の式 (1) で示されるエチレンオキシド付加・トリメチロールプロパン・トリアクリレートと式



(3) で示されるポリカーボネート・ジアクリレートが重合した高分子マトリックスを含むゲル電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【化 2】



(式中 m, n は 1 以上の整数である。また、R は $(\text{CH}_2)_s$ または $[(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_t]_1$ で、s, k, t はそれぞれ 1 以上の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池、特に、その電解質と負極の界面特性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 今日、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の有機溶媒に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 等の溶質を溶解した電解液と、リチウム等のアルカリ金属を活性物質とする負極を組み合わせた非水電解質電池は、高エネルギー密度を有するため、電子時計、カメラをはじめとする小型電子機器に広く用いられるようになった。

【0003】 この種の非水電解質電池を充電可能にするための課題のひとつは、充電過程において負極上に析出する樹枝状、フィブリル状、針状の形態、いわゆるデンドライトを抑制することである。このデンドライトが著しく成長すると、負極と正極の内部短絡により電池の寿

命が一瞬にして損なわれる危険がある。また、以降の放電過程で溶解を行っても、デンドライトの局部的溶解が進行し、一部は電気的に極板より遊離するため、すべてのデンドライトを溶かし出すことができなくなる。すなわち、充電（析出）量に対する放電（溶解）量が小さくなり、充放電効率の低下をもたらす。

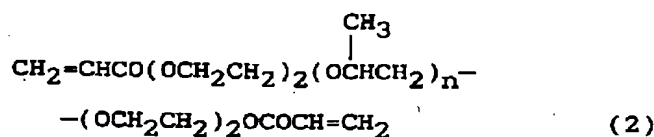
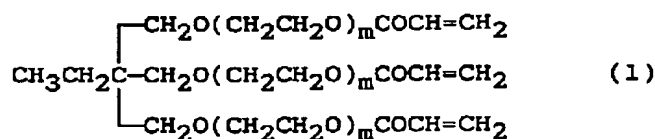
【0004】 このような課題を解決する方法として、電解液に代わりポリマー電解質を用いることによって、デンドライトの抑制を行うことが提案された (Fast Ion Transport in Solids, North-Holland, New York, 1979, 131頁)。ここで、ポリマー電解質とは、酸素等の極性原子を分子鎖に有する高分子、例えば、ポリエチレンオキシドとこの高分子に溶解し解離するアルカリ金属塩との混合物を指し、また、この混合物中にはプロピレンカーボネート等の溶媒（可塑剤）を含んでいてもよい（この場合にはゲル電解質と呼ばれる）。溶媒を含まないポリマー電解質は、イオン伝導度が低く、今日の電子機器に要求される特性を満たすことが困難であるので、後者のゲル電解質が最も注目されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上のようなゲル電解質を非水電解質二次電池に用いた場合、充放電サイクル

にともなって電池の内部抵抗が徐々に上昇し、電解液を用いた場合に比べてサイクル寿命が短くなるという課題があった。これは以下の理由による。電池組み立て直後や充放電サイクルの初期では、リチウム等のアルカリ金属を活物質とする負極の表面は比較的平らであり、弾力的なゲル電解質との密着性は良好であるため、負極とゲル電解質の界面抵抗は小さい。しかし、充放電サイクルが進行すると、負極の表面は局部的なデンドライトの成長によって平らではなくなり、デンドライトの各成長点を中心としてゲル電解質が持ち上げられ、負極とゲル電解質が剥離するようになる。その結果、負極とゲル電解質の界面抵抗は増大し、電池の充放電は困難になる。

【0006】本発明は、このような従来の欠点を除去するものであり、充放電サイクルを繰り返しても負極とゲル電解質の界面抵抗は増加せず、負極上でのデンドライトの発生が抑制されるゲル電解質を得ることによって、



【0009】(上記の式中、m、n、lは1以上の整数である。また、Rは $(\text{CH}_2)_s$ または $[(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CH}_2)_t]_1$ で、s、k、tはそれぞれ1以上の整数である。)

【0010】デンドライト成長による負極表面にける不均一的な隆起を抑制するためには、ゲル電解質の弾性または硬さを向上させる必要がある。そのためには、ゲル電解質中のポリマー鎖の分子運動を抑制することにより、ポリマー骨格の剛直性を増加させればよい。一般に、ポリマー骨格の分子運動、特に、内部回転運動を抑制するためには、ポリマー鎖に体積の大きい置換基を導入すればよい。しかし、極端に大きい置換基をポリマー鎖に導入すると、アルカリ金属イオンを溶解した有機電解液とは相分離するので適切ではない。

【0011】プロピレンオキシドは、エチレンオキシドにメチル基を導入したもので、これをポリマー鎖の一部として重合すると、エチレンオキシド単独のポリマーに比較して骨格の剛直性を高めることができる。また、プロピレンオキシド中の酸素原子の存在により、アルカリ金属イオンを溶解した有機電解液との相溶性も保つこと

信頼性の大きい非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、良好なゲル電解質と負極の界面特性を得るために、以下の式(1)で示されるエチレンオキシド付加・トリメチロールプロパン・トリアクリレートと式(2)で示されるエチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロックポリエーテル・ジアクリレートが重合した高分子マトリックスを含むゲル電解質を用いる。また、式(1)で示されるエチレンオキシド付加・トリメチロールプロパン・トリアクリレートと式(3)で示されるポリカーボネート・ジアクリレートが重合した高分子マトリックスを含むゲル電解質を用いる。

【0008】

【化3】

ができる。すなわち、ゲル電解質を調製することが可能である。また、ポリカーボネートも有機電解液との相溶性が良好であり、その分子鎖の剛直性により、ポリマー骨格ひいてはゲル電解質の弾性を向上させることができる。さらに、ポリカーボネートのポリマー鎖への導入により、ゲル電解質のアルカリ金属を活物質とする負極への粘着性を高めることができ、一層良好な電解質と電極の界面特性が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について説明する。なお、実施例はすべてアルゴンガス雰囲気下で行った。また、アルカリ金属としてリチウムを用いたが、リチウムと他のアルカリ金属やアルカリ金属との合金を使用しても同様な結果が得られる。

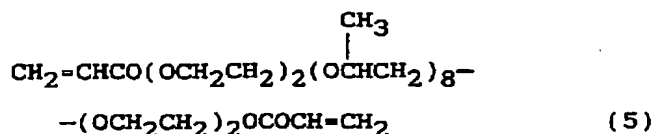
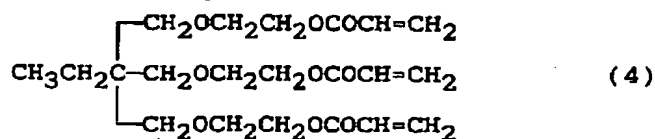
【実施例1】ゲル電解質材料は以下のようにして調製した。以下の式(4)で示されるエチレンオキシド付加・トリメチロールプロパン・トリアクリレートと式(5)で示されるエチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロックポリエーテル・ジアクリレートをモル比で1/15の割合で混合した。このアクリレート混合液とLiC

1 O₄の1 Mプロピレンカーボネート溶液を重量比で3／7の割合で混合した。これに、硬化開始剤として、チバガイギー社製イルガキュアー651を100 ppm添

加して、ゲル電解質用調製液を得た。

【0013】

【化4】



【0014】この調製液をリチウムシート上にキャストし、43 mW/cm²の紫外線を2分間照射することによって、リチウムシートとゲル電解質の一体化物を作製した。また、この時のゲル電解質膜の厚みは、100 μmであり、弾性率は6×10⁵ dyne/cm²であった。

【0015】次に、リチウムシートとゲル電解質の一体化物を用いて、図1に示すような偏平型電池を構成した。正極1は、LiMn₂O₄粉末、カーボンブラック、および四弗化エチレン樹脂粉末の混合物を、チタンのエキスパンドメタルからなる集電体2をスポット溶接した正極缶3に加圧成型したものである。この正極に、上記のゲル電解質用調製液を真空含浸させた後、43 mW/cm²の紫外線を2分間照射することによって、正極1の表面を硬化させた。負極は、ゲル電解質4を一体

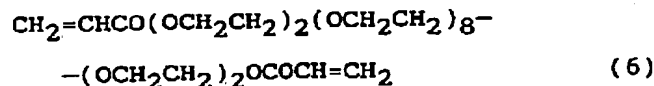
化したリチウムシート5を円盤状に打ち抜き、ニッケルのエキスパンドメタル6をスポット溶接した封口板7に圧着して構成した。そして、上記の正極缶3と封口板7とをガスケット8を介して組み合わせ偏平型電池を構成した。

【0016】【比較例1】ゲル電解質調製液の材料として、エチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロックポリエーテル・ジアクリレートの代わりに以下の式

(6)で示されるエチレンオキシド・ポリエーテル・ジアクリレートを用いたほかは、実施例1と同様にして偏平型電池を構成した。なお、この比較例でのゲル電解質の弾性率は5×10⁴ dyne/cm²であった。

【0017】

【化5】



【0018】上記のようにして組み立てた実施例1および比較例1の電池を、25℃において、1 mA/cm²の電流密度、放電下限電圧2.0 V、充電上限電圧3.5 Vの条件で充放電サイクルを繰り返し、各サイクルの充電後における内部抵抗を求めた。図2は、各サイクルでの内部抵抗をプロットしたものである。これより、実施例1の電池は、比較例1に比べて、充放電サイクルによる内部抵抗の増加が著しく改善されていることがわかる。これは、本発明に用いたゲル電解質の弾性率が高いために、負極と電解質界面の密着性が良好になり、結果として、デンドライトの発生が抑制されるとともに、界面抵抗の増加が抑制されたためである。比較例1の電池のゲル電解質は、その弾性率が低いので、充放電サイクルによるデンドライトの発生によってゲル電解質とリチウム負極が剥離し、電池内の抵抗が増加する。

【0019】【実施例2】ゲル電解質調製液の材料として、式(2)中のユニット数nを種々変えることにより、表1に示されるエチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロックポリエーテル・ジアクリレートを検討した。その他は、実施例1と同様にして偏平型電池を構成

した。以上のように構成した電池を25℃において、1 mA/cm²の電流密度、放電下限電圧2.0 V、充電上限電圧3.5 Vの条件で充放電サイクルを繰り返し、各サイクル数での放電容量を求めた。サイクル寿命は、放電容量が1サイクル目の半分になったところとした。表1に、各アクリレート化合物に対するサイクル寿命をまとめた。また、比較例1の電池のサイクル寿命も併せて記載した。表1より、nが増加するにしたがいサイクル寿命は伸びるが、極端に長い領域では、逆にサイクル寿命が低下し始める。これは、分子鎖が長くなると末端重合基相互が出会う確率が減少し、ゲル電解質として硬化しなくなるためである。当然、この領域ではゲル電解質としての弾性率は減少する。

【0020】

【表1】

n	サイクル寿命
20	156
60	185
100	143
140	112
比較例 1	97

【0021】【実施例 3】ゲル電解質調製液の材料として、ポリカーボネート・ジアクリレートを用い、式

(3) 中の R とユニット数 l を種々変えることにより、表 2 に示されるアクリレート化合物を検討した。その他は、実施例 1 と同様にして偏平型電池を構成した。以上のように構成した電池を 25℃において、1mA/cm²の電流密度、放電下限電圧 2.0V、充電上限電圧 3.5V の条件で充放電サイクルを繰り返し、各サイクル数での放電容量を求めた。サイクル寿命は、放電容量が 1 サイクル目の半分になったところとした。表 2 に、各アクリレート化合物に対するサイクル寿命をまとめた。また、比較例 1 の電池のサイクル寿命も併せて記載した。表 2 より、実施例 2 と同様に、 l が極端に大きい領域ではサイクル寿命は低下の傾向を示すが、適切な l を選択すると、サイクル寿命が著しく増加することがわかる。

【0022】

【表 2】

R	l	サイクル寿命
$(CH_2)_4$	24	172
	48	188
	72	191
	120	133
$(CH_2)_6$	16	183
	32	201
	48	222
	80	154
$(CH_2)_{10}$	10	167
	20	186
	30	169
	50	121
$(CH_2)_2O(CH_2)_2$	22	175
	44	197
	66	208
	110	160
比較例 1	—	97

【0023】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、負極とゲル電解質との良好な界面特性が得られ、充放電サイクル寿命が長く、信頼性の高い非水電解質二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

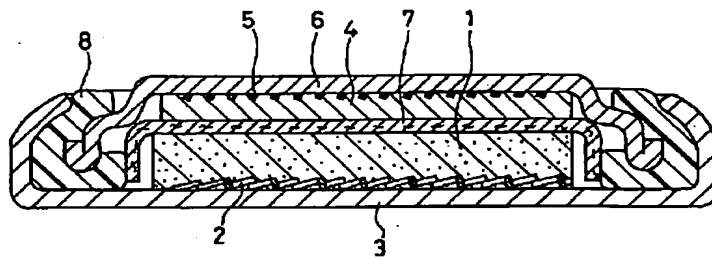
【図 1】本発明の実施例で用いた偏平型電池の縦断面図である。

【図 2】本発明の実施例および比較例の電池の各サイクルでの内部抵抗をプロットした図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極集電体
- 3 正極缶
- 4 ゲル電解質
- 5 リチウムシート
- 6 負極集電体
- 7 封口板
- 8 ガスケット

【図 1】



【図 2】

